

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000976

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-021488
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 1月29日
Date of Application:

出願番号 特願2004-021488
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-021488]

出願人 学校法人慶應義塾
Applicant(s): 出光興産株式会社

2005年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 IK304
【提出日】 平成16年 1月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 5/20
【発明者】
　【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学 理工学部内
　【氏名】 磯部 徹彦
【発明者】
　【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学 理工学部内
　【氏名】 柏谷 亮
【発明者】
　【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
　【氏名】 熊 均
【特許出願人】
　【識別番号】 899000079
　【氏名又は名称】 学校法人慶應義塾
【特許出願人】
　【識別番号】 000183646
　【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
　【識別番号】 100078732
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
　【識別番号】 100081765
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】 003171
　【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】 特許請求の範囲 1
　【物件名】 明細書 1
　【物件名】 図面 1
　【物件名】 要約書 1
　【包括委任状番号】 0000937
　【包括委任状番号】 0000761

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物系蛍光体微粒子であって、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなる金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 2】

前記有機基が、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものである請求項 1 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 3】

前記官能基がOH基である請求項 2 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 4】

前記発光中心である金属元素が、希土類元素である請求項 1 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 5】

前記希土類元素が、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、プラセオジム (Pr)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ツリウム (Tm)、ジスプロシウム (Dy) 及びルテチウム (Lu) の中から選ばれる一種以上である請求項 4 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 6】

前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム (Y)、アルミニウム (Al)、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、ガリウム (Ga) 及びバリウム (Ba) の中から選ばれる一種以上であり、かつ発光中心である金属元素が、ユーロピウム (Eu)、セリウム (Ce) 及びテルビウム (Tb) の中から選ばれる一種以上である請求項 1 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子。

【請求項 7】

(a) 末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒と、(b) 金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に、前記有機化合物から少なくとも一つの官能基が解離してなる有機基が配位している金属酸化物系蛍光体微粒子と、を含む金属酸化物系蛍光体微粒子分散液。

【請求項 8】

前記官能基がOH基である請求項 7 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液。

【請求項 9】

さらに (c) 樹脂成分を含む請求項 7 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液。

【請求項 10】

前記樹脂成分が光透過性樹脂である請求項 9 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液。

。

【請求項 11】

光透過性樹脂中に、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属酸化物系蛍光体微粒子が分散されてなる蛍光変換膜。

【請求項 12】

金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱する金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記官能基がOH基である請求項 12 に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法。

【請求項 14】

前記母体の金属酸化物及び発光中心である金属元素の化合物が、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミニン酸塩、カルボン酸塩、

ハロゲン化物、アルコキシド及びこれらの化合物の水和物の中から選ばれる一種以上である請求項12に記載の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した分散液並びに蛍光変換膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した金属酸化物系蛍光体微粒子分散液並びに蛍光変換膜に関するもので、特に、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、光源から発せられる光を散乱しない金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した金属酸化物系蛍光体微粒子分散液並びに蛍光変換膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

蛍光材料を用いて光源から発せられる光の波長を変換する蛍光変換膜は、電子ディスプレイ分野を始めとした様々な分野で利用されている。例えば、青色発光や青緑色発光を発する有機エレクトロルミネッセンス材料部と、前記発光層の発光を吸収し青緑色から赤色までの少なくとも一色の可視光蛍光を発光する蛍光材料部を配設してなる有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、ローダミン系蛍光顔料と、青色領域に吸収を有しつつこのローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料とを、光透過性媒体に分散したものからなる赤色蛍光変換膜が開示されている（例えば、特許文献2参照）。このような蛍光変換膜には、例えば、特許文献3に開示されているような、立体障害基としてシクロアルキル基及び／又はヘテロシクロ環を有する有機蛍光色素を用いる。

【0003】

しかしながら、これらの技術では次のような問題点があった。

(1) 素子から発せられる光の色純度を高めるには、励起光源から発せられた光を、蛍光変換膜において効率よく他の波長の光に変換する必要がある。励起光源からの光が変換されずに膜を通過すると、色純度の低下の原因となる。蛍光変換膜の変換効率を高め、変換された光の強度（蛍光強度）を大きくするために、励起光源から発せられる光を、膜に十分吸収させる必要がある。そのために、蛍光変換膜中の有機蛍光色素濃度を大きくしていくと、膜中で有機蛍光色素同士が会合するため、光源から吸収したエネルギーが隣接した色素に奪われ、いわゆる濃度消光という現象が避けられず、高い蛍光量子収率を得ることができなかつた。

(2) 光透過性媒体としては、膜の耐熱性向上や生産性向上などの理由により、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂などの反応硬化性樹脂が主に用いられている。この場合、樹脂中の反応成分と有機蛍光色素が反応し、色素が分解したり構造が変化して蛍光性がさらに低下するという問題があった。

この問題について、実験例をもとに具体的に説明する。図11は、蛍光変換膜中の色素濃度を変えたときの吸光度と蛍光量子収率の関係を示す図である。図中、丸は、ベンゾグアナミン樹脂に有機蛍光色素としてローダミン6Gを分散した蛍光変換膜を、白抜き三角は、同樹脂に有機蛍光色素としてクマリン6を分散した蛍光変換膜を、黒塗り三角は、光硬化性樹脂にクマリン6を分散した蛍光変換膜を示している。ローダミン6G分散膜には534nm、クマリン6分散膜には、456nmをピークとする光源からの光を照射した。図11において、横軸は、その波長における吸光度、縦軸は、蛍光量子収率を示している。

図11から明らかなように、低濃度では80%以上の高い蛍光量子収率を示す色素を用いても、励起光に対する吸光度が1を越える領域では、蛍光量子収率は50%未満となる。特に、反応性樹脂である光硬化性樹脂中に分散した場合には、30%程度の低い蛍光量子収率となることがわかる。

【0004】

以上のような、有機蛍光色素を用いた際の問題を解決するため、有機蛍光色素に代わつ

て無機蛍光体を用いる技術が開示されている（例えば、特許文献4、5、6を参照）。

特許文献4では、無機蛍光体として、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体（通称：YAG:Ce蛍光体）を用い、これを熱可塑性樹脂シートに分散させたシートを蛍光変換膜としている。ここでは、焼成したYAG:Ce成形体を粉碎して微粒子を製造しているため、微粒子の粒径がマイクロメートルのオーダーとなる。そのため、励起光源を散乱させることなく、十分吸収させるためには、樹脂シートの厚みを、例えば $120\mu\text{m}$ といったような大きな厚みとし、かつ低濃度で微粒子を分散させる必要があり、有機エレクトロルミネッセンス素子用の蛍光変換膜としては適用が困難であった。

特許文献5では、金属酸化物蛍光体を製造する方法として、蛍光体の母体及び付活剤を構成する金属元素の炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物及びアルコキシドの中から選ばれた1種以上の化合物と、オキシカルボン酸又はポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶媒中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成する製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、 800°C 以上の高温で焼成するため、生成に含まれる有機成分が熱分解する。そのため粒子が二次凝集を起こし、粒径としては 100nm 程度であり、未だ不十分であった。また、同じ理由により、有機溶媒や樹脂への分散性が悪いという問題があった。

また、非特許文献1では、グルーゲル法で得た微粒子を 800°C 以上の高温で焼成し、 35nm 程度のYAG:Ge蛍光体を得ている。しかしながら、特許文献5と同様に、微粒子に有機成分が含まれないため、有機溶媒や樹脂への分散性が悪いという問題があった。

特許文献6では、カドミウムセレナイト（CdSe）のようなII-VI属半導体のナノクリスタルを樹脂に分散した膜を蛍光変換膜として用いている。しかしながら、一般に、金属カルコゲナイト化物は、耐水性、耐薬品性、耐熱性など耐久性に劣るという課題があった。

【0005】

【特許文献1】特開平3-152897号公報

【特許文献2】特開平8-286033号公報

【特許文献3】特開2000-44824号公報

【特許文献4】特開平11-199781号公報

【特許文献5】特開平11-181419号公報

【特許文献6】米国特許6608439号明細書

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 80, NUMBER 19, p.3608-3610(2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、粒径が小さく、光透過性媒体との親和性、分散性が高く、光源から発せられる光を散乱せず、しかも耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れた金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した金属酸化物系蛍光体微粒子分散液並びに蛍光変換膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、蛍光材料として金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物系蛍光体微粒子の表面に有機基が配位したものを用いることによって、前記の目的を達成することを見出し本発明を完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がド

ープされた金属酸化物系蛍光体微粒子であって、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなる金属酸化物系蛍光体微粒子、

(a) 末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒と、(b) 金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に、前記有機化合物から少なくとも一つの官能基が解離してなる有機基が配位している金属酸化物系蛍光体微粒子と、を含む金属酸化物系蛍光体微粒子分散液、

光透過性樹脂中に、前記金属酸化物系蛍光体微粒子が分散されてなる蛍光変換膜、

並びに、金属酸化物からなる母体と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱する金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子は、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、本発明の微粒子もしくはその分散液を利用して得られた蛍光変換膜は、光源から発せられる光を散乱せず、しかも耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子は、図1に示すように、金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物系蛍光体微粒子であって、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなるものである。

前記有機基は、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものであり、前記有機基は、母体結晶の金属酸化物における金属原子又は酸素原子に配位しており、酸素原子に配位している場合には、例えば、図2に示すように、有機化合物(X-R)から官能基Xが解離して、酸素原子に有機基Rが配位している。なお、図2中、Meは金属原子、Oは酸素原子である。

【0011】

前記母体結晶は、一種類以上の金属酸化物からなると好ましく、金属酸化物としては、例えば、 B_2O_3 、 B_4O_{12} 、 $BaAl_8O_{13}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 BaB_5O_9Br 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、 $BaGdNbO_5$ 、 $BaSi_2O_5$ 、 $BaSO_4$ 、 $BaAl_2O_4$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、 $CaAl_2O_3$ 、 $CaMgSi_2O_7$ 、 CaO 、 $CaSiO_3$ 、 $CaWO_4$ 、 $Cd_2B_2O_5$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 Gd_2BO_3 、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2SiO_5 、 $Gd_2(MoO_4)_3$ 、 $InBO_3$ 、 $LaBO_3$ 、 La_2O_2S 、 $LaOB_r$ 、 $LaOC_1$ 、 $Mg_6As_2O_{11}$ 、 MgB_4O_7 、 $MgSiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 Mg_2TiO_4 、 $ScBO_3$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $SrAl_{12}O_{19}$ 、 SrB_6O_{10} 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $SrSb_2O_6$ 、 $Sr_4Si_3O_8Cl_4$ 、 U_2O_3 、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 $YAl_3B_4O_{12}$ 、 $Y_3(A_{1-x}Ga_{1-x})_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ 、 YBO_3 、 $(Y_xGd_{1-x})_2OS$ 、 $(Y_x,Gd_{1-x})_2O_3$ 、 YPO_4 、 $Y(P_{1-x})O_4$ 、 Y_2SiO_5 、 $YTaO_4$ 、 Y_2O_3 、 Y_2O_2S 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xBe_{1-x})_2SiO_4$ 等が挙げられ、これらの中でも $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3(A_{1-x}Ga_{1-x})_5O_{12}$ 、 Y_2O_3 、 $(Y_xGd_{1-x})_2O_3$ が好ましい。

なお、例えば、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ という記載は、 $Y_3Al_5O_{12}$ の結晶格子内で、イットリウム(Y)のうちの $(1-x)$ a t %がガドリニウム(Gd)に置換されていることを意味する。

【0012】

発光中心となる金属元素は、母体となる金属酸化物結晶中に金属原子又はイオンの形で不純物として添加され固溶状態として母体結晶中に存在する。この金属元素は、励起光源

から発せられる光を吸収して励起状態となり、この励起状態が失活して基底状態に戻るときに発光する。この発光中心となる金属元素は、次のような元素を例として挙げることができる。

(A) 周期表第II族、第III族、第IV族、第V族、第VI族の金属元素

アンチモンイオン (Sb^{3+})、スズイオン (Sn^{2+})、鉛イオン (Pb^{2+})、タリウムイオン (Tl^+)、水銀原子 (Hg)

(B) 遷移金属元素

マンガンイオン (Mn^{2+} , Mn^{4+})、クロムイオン (Cr^{3+})

(C) 希土類元素金属元素

La^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+}

以上の元素の中で、希土類金属元素イオンが好ましく、発光効率が高いという点で、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、プラセオジム (Pr)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ツリウム (Tm)、ジスプロシウム (Dy) 及びルテチウム (Lu) の中から選ばれる一種以上であると特に好ましい。

【0013】

また、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素と、発光中心である金属元素との好ましい組合せとしては、例えば、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム (Y)、アルミニウム (Al)、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、ガリウム (Ga) 及びバリウム (Ba) の中から選ばれる一種以上であり、かつ発光中心である金属元素が、ユーロピウム (Eu)、セリウム (Ce) 及びテルビウム (Tb) の中から選ばれる一種以上である。

組合せて得られる化合物の具体例としては、ユーロピウム (Eu) を発光中心とした例として、 $BaAl_8O_{13}$: Eu^{2+} 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu^{2+} 、 $BaMgAl_{14}O_{23}$: Eu^{2+} 、 Y_2O_3 : Eu^{2+} 、 Ba_2GdNbO_5 : Eu^{3+} 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu^{3+} 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$: Eu^{3+} 、 $GdBO_3$: Eu^{3+} 、 $LuBO_3$: Eu^{3+} 、 $Y_3Al_5O_{12}$: Eu^{3+} 、 YBO_3 : Eu^{3+} 、 $(Y_xGd_{1-x})_2O_3$: Eu^{3+} 、 Y_2O_2S : Eu^{3+} 、 Y_2O_3 : Eu^{3+} 等が挙げられ、セリウム (Ce) を発光中心とした例として、 Gd_2SiO_5 : Ce^{3+} 、 $LaBO_3$: Ce^{3+} 、 $LaPO_4$: Ce^{3+} 、 $YA_{13}B_4O_{12}$: Ce^{3+} 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$: Ce^{3+} 、 $Y_3(A_{1-x}Ga_{1-x})_5O_{12}$: Ce^{3+} 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+} 、 Y_2SiO_5 : Ce^{3+} 、 $LuAlO_3$: Ce^{3+} 、 Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} 等が挙げられ、テルビウム (Tb) を発光中心とした例として、 $CeMgAl_{11}O_{19}$: Tb^{3+} 、 Gd_2O_2S : Tb^{3+} 、 $GdBO_3$: Tb^{3+} 、 $GdMgB_5O_{10}$: Tb^{3+} 、 $(GdxY_{1-x})_2O_2S$: Tb^{3+} 、 $LaPO_4$: Ce^{3+} 、 $LuBO_3$: Tb^{3+} 、 $Y_3(A_{1-x}Ga_{1-x})_5O_{12}$: Tb^{3+} 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$: Tb^{3+} 、 $Y_3Al_5O_{12}$: Tb^{3+} 、 Y_2SiO_5 : Tb^{3+} 等が挙げられる。

【0014】

前記有機基は、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものである。

前記有機基としては、例えば、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基等が挙げられる。

【0015】

置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソブチル基、2, 3-ジヒドロキシ-

ーブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

【0016】

置換基もしくは無置換のアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられ、好ましくは、スチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルコキシ基は、-OYで表される基であり、Yの例としては、前記アルキル基で例示した具体的等が挙げられる。

置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナヌスリル基、2-フェナヌスリル基、3-フェナヌスリル基、4-フェナヌスリル基、9-フェナヌスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-*t*-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-*t*-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

【0017】

置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル

基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナスリジニル基、2-フェナスリジニル基、3-フェナスリジニル基、4-フェナスリジニル基、6-フェナスリジニル基、7-フェナスリジニル基、8-フェナスリジニル基、9-フェナスリジニル基、10-フェナスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナスロリン-2-イル基、1, 7-フェナスロリン-3-イル基、1, 7-フェナスロリン-4-イル基、1, 7-フェナスロリン-5-イル基、1, 7-フェナスロリン-6-イル基、1, 7-フェナスロリン-8-イル基、1, 7-フェナスロリン-9-イル基、1, 7-フェナスロリン-10-イル基、1, 8-フェナスロリン-2-イル基、1, 8-フェナスロリン-3-イル基、1, 8-フェナスロリン-4-イル基、1, 8-フェナスロリン-5-イル基、1, 8-フェナスロリン-6-イル基、1, 8-フェナスロリン-7-イル基、1, 8-フェナスロリン-9-イル基、1, 8-フェナスロリン-10-イル基、1, 9-フェナスロリン-2-イル基、1, 9-フェナスロリン-3-イル基、1, 9-フェナスロリン-4-イル基、1, 9-フェナスロリン-5-イル基、1, 9-フェナスロリン-6-イル基、1, 9-フェナスロリン-7-イル基、1, 9-フェナスロリン-8-イル基、1, 9-フェナスロリン-10-イル基、1, 10-フェナスロリン-2-イル基、1, 10-フェナスロリン-3-イル基、1, 10-フェナスロリン-4-イル基、1, 10-フェナスロリン-5-イル基、2, 9-フェナスロリン-1-イル基、2, 9-フェナスロリン-3-イル基、2, 9-フェナスロリン-4-イル基、2, 9-フェナスロリン-5-イル基、2, 9-フェナスロリン-6-イル基、2, 9-フェナスロリン-7-イル基、2, 9-フェナスロリン-8-イル基、2, 9-フェナスロリン-10-イル基、2, 8-フェナスロリン-1-イル基、2, 8-フェナスロリン-3-イル基、2, 8-フェナスロリン-4-イル基、2, 8-フェナスロリン-5-イル基、2, 8-フェナスロリン-6-イル基、2, 8-フェナスロリン-7-イル基、2, 8-フェナスロリン-9-イル基、2, 8-フェナスロリン-10-イル基、2, 7-フェナスロリン-1-イル基、2, 7-フェナスロリン-3-イル基、2, 7-フェナスロリン-4-イル基、2, 7-フェナスロリン-5-イル基、2, 7-フェナスロリン-6-イル基、2, 7-フェナスロリン-8-イル基、2, 7-フェナスロリン-9-イル基、2, 7-フェナスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-

インドリル基、2-t-ブチル1-インドリル基、4-t-ブチル1-インドリル基、2-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

【0018】

置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、-OY'で表される基であり、Y'の例としては、前記アリール基で例示した具体的等が挙げられる。

以上の各基の具体例は、1価の基であるが、さらに水素が解離した2価以上の基であつてもよく、さらに水素が下記官能基で置換されたものであつてもよい。

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の平均粒径は、1~100nmと小さく、1~60nmであると好ましい。

【0019】

前記官能基の例としては、プロトンを少なくとも1つ有するZH_n基（Zは周期表第15族元素又は第16族元素、nは1以上の整数）等が挙げられ、OH基、NH₂基、SH基、NHR'基（R'はアルキル基）が好ましく、OH基がさらに好ましい。

前記末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物の例としては、イソブチルアルコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ヒドロキシベンゼン、1,3-ヒドロキシベンゼン、1,2-ヒドロキシベンゼン、2-ヒドロキシエチルメルカプタン、2-ヒドロキシエチルアミン等が挙げられ、1,4-ブタンジオール、グリセロール、エチレングリコールが好ましい。

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の表面に前記有機基が配位しているかどうか確認する手段としては、TG-DTA(示差熱-熱重量分析)による方法が挙げられる。例えば、1,4-ブタンジオールOH(C₂H₅)₂OHの末端OHが解離した有機基(C₂H₅)₂OHが微粒子表面に配位しているかどうかは、1,4-ブタンジオールの沸点229℃を超えて昇温し続けた場合でも重量減少が継続して見られるかどうかで判定することができる。昇温し続けると、表面に配位した有機基が熱分解することにより重量減少が継続する。

【0020】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、図3に示すように、(a)末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒と、(b)金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた金属酸化物蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に、前記有機化合物から少なくとも一つの官能基が解離してなる有機基が配位している金属酸化物系蛍光体微粒子とを含む。

このように、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、(b)成分として前記した本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を用い、(a)成分として(b)成分で用いたものと同種の有機化合物を含む分散媒を用いることにより、極めて分散性が良い。

また、前記(a)成分の分散媒は、前記有機化合物の他に、公知の他の成分を含んでい

てもよく、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0021】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、さらに(c)樹脂成分を含んでいてよい。

樹脂成分としては、非硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂等が挙げられ、具体的には、オリゴマーもしくはポリマー形態のメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、又はポリメチルメタクリレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、及びこれらを形成するモノマーを構成成分とする共重合体が挙げられる。

これらの樹脂のうち、特に、蛍光変換膜を任意の形状にパターニングする目的がある場合には、光硬化型樹脂成分を用いる。光硬化型樹脂としては、通常感光剤を含む反応性ビニル基を有するアクリル酸、メタクリル酸系、メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体の光重合型や、ポリケイ皮酸ビニルなどの光架橋型が用いられる。また、必要に応じ、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーや、光重合開始剤又は増感剤を加えることができる。

前記モノマー、オリゴマー成分の具体例としては、水酸基を有するモノマーとして2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、(メタ)アクリル酸エスチル類としてエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

前記光重合開始剤又は増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、イオウ化合物、アントラキノン類、有機過酸化物又はチオール類等が好適に使用される。

【0022】

また、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液を後で説明する蛍光変換膜の形成材料として使用する場合には、(c)樹脂成分が光透過性樹脂であると好ましい。光透過性樹脂とは、励起光源から発せられる光、及び蛍光体の発する光に対する透過率が30%以上である樹脂のことを言い、前記樹脂成分と同様の例が挙げられる。

さらに、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液には、必要に応じて硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えば、過安息香酸誘導体、過酢酸、ベンゾフェノン類等があり、熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、 α -ブチルカテコール、フェノチアジン等があり、可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等を挙げることができる。

【0023】

本発明の蛍光変換膜は、図4に示すように、光透過性樹脂中に、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子が分散されてなるものである。

光透過性樹脂としては、前述したものと同じである。

蛍光変換膜の作製は、特に限定されず、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子、分散媒及び光透過性樹脂の混合された分散液を、公知の成膜方法、例えば、スピンドル法、スクリーン印刷法、ディップ法、インクジェット法などの方法によって、支持基板上に成膜する。成膜後、分散媒の沸点、蒸気圧、膜の厚みに応じて適宜加熱して膜中から分散媒を蒸発させ、光透過性樹脂中に金属酸化物系蛍光体微粒子の分散された蛍光変換膜を得る。

蛍光変換膜の厚さは、通常0.1μm～1mm、好ましくは1μm～100μmである。

○ 蛍光変換膜中の金属酸化物系蛍光体微粒子の量は、通常0.1～90質量%であり、1

～70質量%であると好ましい。該微粒子の量が0.1質量%以上であると、励起光源から発せられる光を十分に吸収することができ、結果として得られる蛍光強度も大きい。また、微粒子の量が90質量%以下であれば、膜の平滑性が良好で、機械的強度も高いため好ましい。

本発明の蛍光変換膜は、例えば、図4に示すように、励起光源の上に配置され、励起光源から発せられた励起光が通過する際に、その波長を、例えば、より波長の長い光に変換（例えば青色を緑色又は赤色に変換）した蛍光を発するものである。励起光源としては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子、無機エレクトロルミネッセンス素子、発光ダイオード、冷陰極管、蛍光管、レーザー等が挙げられ、特に有機エレクトロルミネッセンス素子に適している。

【0024】

以下、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法について説明する。

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法は、図5に示すように、金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた原料溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱する。

具体的な製造方法としては、大きく分けて（1）原料（母体金属酸化物源、発光中心の金属元素源、前記有機化合物及び分散媒）の選定・調合・仕込み、（2）加熱、（3）精製の三つの工程からなる。以下、順に説明する。

【0025】

(1) 原料の選定・調合

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を構成する母体金属酸化物を形成する金属元素、及び発光中心の金属元素の供給源の具体例としては、前記母体の金属酸化物及び発光中心である金属元素の、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミニン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド等の化合物及びこれらの水和物などを挙げることができる。これらを、常法により目的の化合物が得られる配合比で調合し、前記分散媒に溶解又は分散させ、原料溶液を得る。調合した原料溶液を、オートクレーブに代表される圧力容器に封入する。

前記末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒は、前記金属酸化物系蛍光体微粒子分散液で説明したものと同様である。

前記母体の金属酸化物を形成する金属元素の化合物及び発光中心である金属元素の化合物の合計量（金属化合物）と分散媒との配合比は、最終的に得られる分散液の所望の固形分濃度、及び原料の均一性を考慮して決めることができるが、通常、金属化合物：分散媒=0.1:100～50:50（質量比）の範囲であり、1:99～50:50であると好ましい。分散媒の比率を上げることができず、結果として、後述する加熱工程にて、圧力容器内の圧力が上がらない場合には、図6に示すように、所定の配合比にて調合した原料溶液を入れた内筒容器を、分散媒のみ入れた圧力容器内に入れるという方法が有効である。

また、圧力容器の内容積に対する原料溶液の体積比率（容積率）は、後述する加熱時間を減らすことができるためできるだけ大きいことが好ましく、具体的には、40%以上であると好ましく、60%以上であるとさらに好ましい。

【0026】

(2) 加熱

前記原料溶液の反応を進行させるため、圧力容器の外部に設置された加熱源から熱を供給する。一般に、金属酸化物系蛍光体微粒子を製造するためには、通常800℃以上の高温で焼成する必要がある。しかし、本発明による金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法においては、高圧下にて反応を進行させるため、例えば200℃～500℃といった低温での反応が可能であり、そのため、通常得られる粒径よりも小さな微粒子を得ることができる。すなわち、圧力容器内で圧力を上げる必要があり、加熱温度としては、用いる分散媒の沸点以上の温度で加熱する。本発明において、反応時の圧力としては、通常、0.5～

10 MPa であり、1~8 MPa であると好ましい。

加熱時間は、目的とする金属酸化物蛍光体微粒子の種類、原料化合物、分散媒の種類により到達圧力が異なるため、適宜選択することができるが、通常、1時間~10時間の範囲である。1時間より時間が短いと、微粒子の結晶性が上がりず、必要な蛍光強度が得られない。また、10時間より時間が長くなると、分散媒の炭化による不純物の混入や、微粒子の二次凝集進行などが生じ易い。

【0027】

(3) 精製

反応終了後、室温まで冷却する。必要に応じ、生成物を遠心分離し、残った沈殿物に有機溶媒を添加し、再度遠心分離を行う。共沈法、ゾルゲル法などの公知の製造方法では、反応終了後、結晶性を上げるために1000°C以上の高温で焼成する必要があった。すると、二次凝集が進行し結果として100 nm以上の大粒径の微粒子しか得ることができなかつた。本発明の製造方法によれば、反応後の焼成の必要がないため、粒径の小さな微粒子を得ることができる。

【実施例】

【0028】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、各測定は以下のようにして行った。

(1) X線回折による同定

得られた生成物粉体をガラス基板に固定したものを試料とし、X線回折測定装置 (Rint 2200、理学電機製) を用いてX線回折角度と回折強度の関係を求めた。粉体の同定は、JCPDSカード (ICDD(International Center for Diffraction Data : 国際回折データセンター) のJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) で編集された粉末X線回折データベース) との比較により行った。

(2) ICPによる定量分析

得られた生成物粉体0.02 gを白金皿に取り、水／硫酸／塩酸を加えて溶解した試料とし、ICP発光分光分析を行い、試料中の金属元素の質量%を求めた。

(3) 動的光散乱による平均粒径測定

得られた生成物粉体0.02 gに1,4-ブタンジオール 1ミリリットルを加え、超音波分散を10分間行い分散液を得た。超純水30ミリリットル中に得られた分散液数滴を加え、さらに超音波分散を10分間行ったものを試料とし、動的光散乱測定装置 (機種名: HPPS、Malvern Instruments社製) を用いて数平均の粒径分布を求めた。

なお、上記のように粉体から分散液を作るのではなく、加熱保持、室温まで冷却して得られた生成物溶液を直接超純水溶液に加え、以下同様な操作によって得たものを試料とすることもできる。

(4) 蛍光強度測定

得られた粉体を石英セルに充填し、蛍光分光光度計 (FP-6500、日本分光社製) を用いて、励起スペクトルのピーク波長 λ_{EX} を求めた。次に、 λ_{EX} を励起波長としたときの蛍光スペクトルのピーク波長 λ_{EM} 及びピーク強度Iを求めた。

【0029】

実施例1 (金属酸化物系蛍光体微粒子 Y₃A₁₅O₁₂:Ce)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物 (関東化学社製) 2.51 g、酢酸セリウム・1水和物 (関東化学社製) 0.025 g、アルミニウムトリイソプロポキシド (以下AlP、関東化学社製) 2.55 gを、分散媒1,4-ブタンジオール (以下1,4-BD、関東化学社製、沸点: 229°C) 52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii)攪拌機にて300 rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3. 1°C／分にて300°Cまで昇温した。

(iv)その後300°Cで2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は5. 1 MPaであった。

(v)室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50°Cの送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行った。図7に、得られたX線回折パターン(上段)、及び $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に対応するJCPDSカード(下段)を示す。図7から分かるように、最も回折強度の強い(420)面のピークを始めとして、全てのピークが $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.53質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ46 nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{\text{EX}}=452$ nm、 $\lambda_{\text{EM}}=528$ nm、I=25.9(任意単位)であった。図8に測定で得られた励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す。

【0030】

実施例2(金属酸化物系蛍光体微粒子 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce)

(i)酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii)ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii)攪拌機にて300 rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1°C／分にて300°Cまで昇温した。

(iv)その後300°Cで4時間保持し反応を進行させた。4時間後の到達圧力は5.5 MPaであった。

(v)室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50°Cの送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.54質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ52 nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{\text{EX}}=453$ nm、 $\lambda_{\text{EM}}=528$ nm、I=38.3(任意単位)であった。

【0031】

実施例3(金属酸化物系蛍光体微粒子 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce、Lu)

(i)酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.26g、酢酸ルテチウム・1水和物(関東化学社製)0.13g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 52.8ミリリットル

を入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1, 4-BD 10. 8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63. 6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53. 0%であった。

(iii) 搅拌機にて300 rpmの速度にて搅拌しながら、昇温速度3. 1°C/分にて300°Cまで昇温した。

(iv) その後300°Cで2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は4. 5 MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50°Cの送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3A_{15}O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3A_{15}O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCe及びLuの質量%を測定したところ、Ceが0. 52質量%、Luが3. 51質量%であり、Ce及びLuがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ56 nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX}=452$ nm、 $\lambda_{EM}=526$ nm、I=18. 8(任意単位)であった。

【0032】

実施例4(金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3A_{15}O_{12}$: Ce)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2. 51 g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0. 025 g、アルミニウムトリーセカンダリープトキシド(以下ASB、関東化学社製)3. 07 gを、分散媒1, 4-BD 52. 8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1, 4-BD 10. 8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63. 6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53. 0%であった。

(iii) 搅拌機にて300 rpmの速度にて搅拌しながら、昇温速度3. 1°C/分にて300°Cまで昇温した。

(iv) その後300°Cで2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は4. 5 MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50°Cの送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3A_{15}O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3A_{15}O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0. 46質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ82 nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX}=452$ nm、 $\lambda_{EM}=530$ nm、I=15. 8(任意単位)であった。

【0033】

実施例5(金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3A_{15}O_{12}$: Ce)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物（関東化学社製）2.51g、酢酸セリウム・1水和物（関東化学社製）0.025g、AIP（関東化学社製）2.55gを、分散媒エチレングリコール（以下EG、関東化学社製、沸点：198℃）52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間にEG 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1℃/分にて300℃まで昇温した。

(iv) その後300℃で2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は2.0MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50℃の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.52質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ51nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX}=452$ nm、 $\lambda_{EM}=530$ nm、I=15.8（任意単位）であった。

【0034】

実施例6（金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12}$: Ce）

(i) 酢酸イットリウム・4水和物（関東化学社製）2.51g、酢酸セリウム・1水和物（関東化学社製）0.025g、AIP（関東化学社製）2.55gを、分散媒1,4-BD 26.4ミリリットルを入れたガラス内筒に投入し、さらに分散媒ポリエチレングリコール#200（以下PEG、関東化学社製）26.4ミリリットルをガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に、1,4-ブタンジオールとポリエチレングリコール#200（関東化学社製）を体積比1:1で混合した溶液10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1℃/分にて300℃まで昇温した。

(iv) その後300℃で4時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は1.5MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50℃の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.48質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ52nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX}=452$ nm、 $\lambda_{EM}=528$ nm、I=48.1(任意単位)であった。

【0035】

実施例7(金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 66.0ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は76.8ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は64.0%であった。

(iii) 搅拌機にて300rpmの速度にて搅拌しながら、昇温速度3.1°C/分にて300°Cまで昇温した。

(iv) その後300°Cで0.5時間保持し反応を進行させた。0.5時間後の到達圧力は1.4MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50°Cの送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.55質量%であり、Ceがドープされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ104nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX}=452$ nm、 $\lambda_{EM}=526$ nm、I=37.1(任意単位)であった。

【0036】

【表1】

表1

	母体結晶の金属酸化物 原料	発光中心の金属 元素原料	分散媒(沸点)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	圧力 (MPa)
実施例1	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	2	5.1
実施例2	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	4	5.5
実施例3	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム+ 酢酸ルテチウム	1,4-BD(229°C)	300	2	4.5
実施例4	酢酸イットリウム+ASB	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	2	4.5
実施例5	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	EG(198°C)	300	2	2.0
実施例6	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD+PEG(229°C)	300	2	1.5
実施例7	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	0.5	1.4
比較例1	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	PGMEA(146°C)	265	2	1.5

【0037】

実施例8

(i) 実施例1で得られた粉体1.0gに、分散媒として1,4-BDを1.0g、1-メトキシ-2-アセトキシプロパンを4.0g加え、超音波分散を10分間行った。さらに、光透過性樹脂として、以下のA～C成分及び組成比からなる樹脂組成物を1g加え、搅拌処理を行い、分散液を調製した。

A:メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体(メタクリル酸共重合比15%、重量平

均分子量M_w=2万)

B：トリメチロールプロパントリアクリレート

C：光重合開始剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャリティケミカル社製）

A:B:C（重量比）=55:42:3

(ii) 得られた分散液を用い、スクリーン印刷法によりガラス基板上に成膜し、150℃で20分間の乾燥処理を行った。続いて、300mJ/cm²の高圧水銀灯の光を空気中で照射し、その後に空気中で200℃で60分間の熱処理を行い、膜厚10μmの蛍光変換膜を得た。

(iii) 青色光を発する有機EL素子（輝度100nit、CIE色度座標(0.16, 0.10)、ELピーク波長445nm）の発光面上に、シリコーンオイルを介して得られた蛍光変換膜を貼り付け、発光スペクトルを測定した。その結果、CIE色度(0.22, 0.45)、輝度139nitの緑色光を得た。図9に、有機EL素子の発光スペクトルと、蛍光変換膜を通して得られた発光スペクトルを示す。

【0038】

比較例1

(i) 酢酸イットリウム・4水和物（関東化学社製）2.51g、酢酸セリウム・1水和物（関東化学社製）0.025g、AIP（関東化学社製）2.55gを、解離する官能基を末端又は側鎖に持たない分散媒1-メトキシ-2-アセトキシプロパン（以下PGMEA、和光純薬社製、沸点：146℃）52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間にPGMEA 10.8ミリリットルを添加した。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1℃/分にて300℃まで昇温した。

(iv) その後265℃で2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は、1.5MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50℃の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)の方法でX線回折による同定を行った。得られたX線回折パターン、及びY₃A₁₅O₁₂に対応するJCPDSカードを図10に示す。図10から分かるように、得られたX線回折パターンは、Y₃A₁₅O₁₂に対応するJCPDSカードと全く一致せず、生成物を同定することができなかった。

また、前記(4)の方法で波長λ_{EX}、λ_{EM}及びピーク強度Iを測定したが、有意な蛍光を検出することができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0039】

以上詳細に説明したように、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子は、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、本発明の微粒子もしくはその分散液を利用して得られた蛍光変換膜は、光源から発せられる光を散乱せず、しかも耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れている。このため、有機エレクトロルミネッセンス素子等の光源の上に配置され、光源から発せられた励起光の波長を、より波長の長い光に変換して蛍光を発する蛍光変換膜として極めて実用的かつ有用である。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の構造を説明する図である。

【図2】本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の表面の状態を説明する図である。

【図3】本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液を説明する図である。

【図4】本発明の蛍光変換膜の機能を説明する図である。

【図5】本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法を説明する図である。

【図6】本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法を説明する別の図である。

【図7】実施例1の粉体のX線回折パターン（上段）と、 $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカード（下段）とを示す図である。

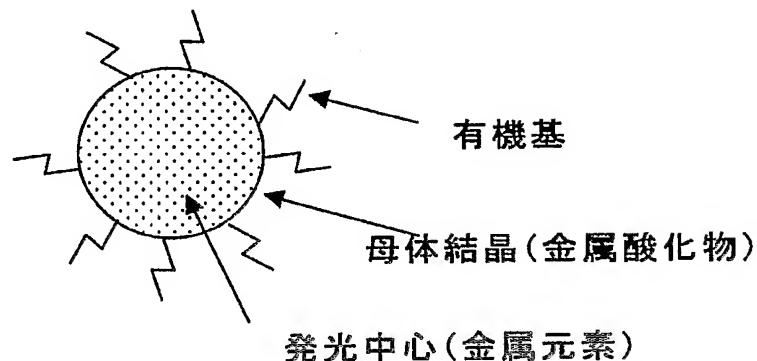
【図8】実施例1の粉体の励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

【図9】実施例6における有機EL素子の発光スペクトルと、蛍光変換膜を通して得られた発光スペクトルを示す図である。

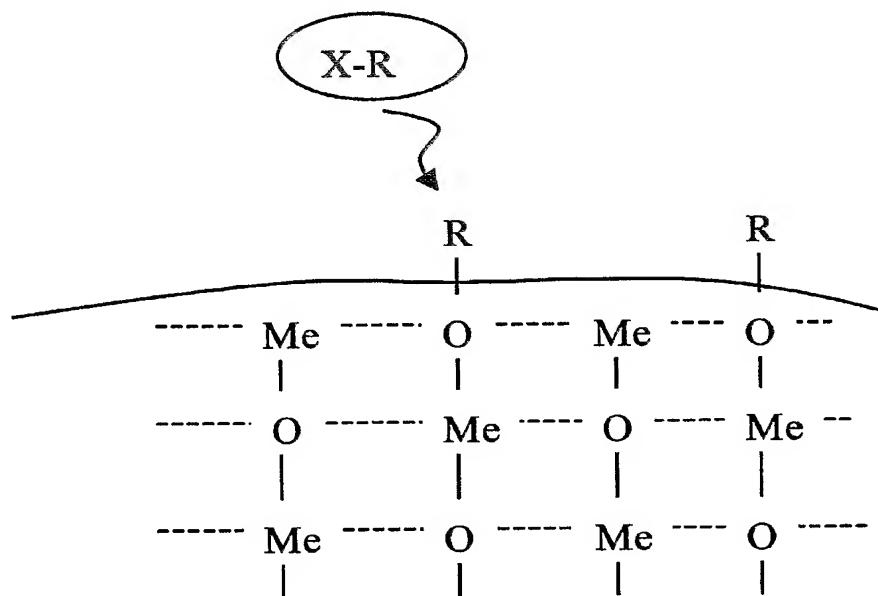
【図10】比較例1の粉体のX線回折パターン（上段）と、 $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカード（下段）とを示す図である。

【図11】従来の蛍光変換膜中の色素濃度を変えたときの吸光度と蛍光量子収率の関係を示す図である。

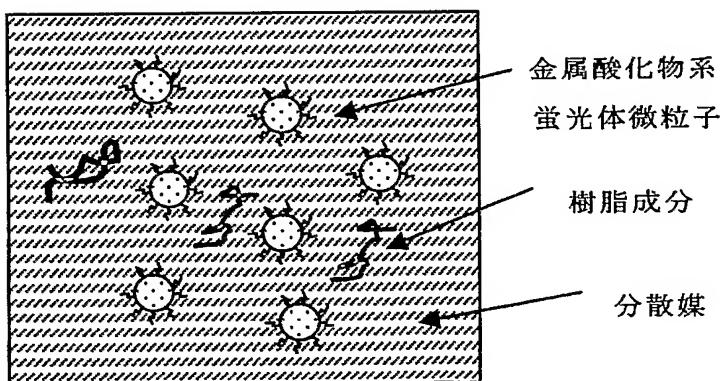
【書類名】図面
【図 1】



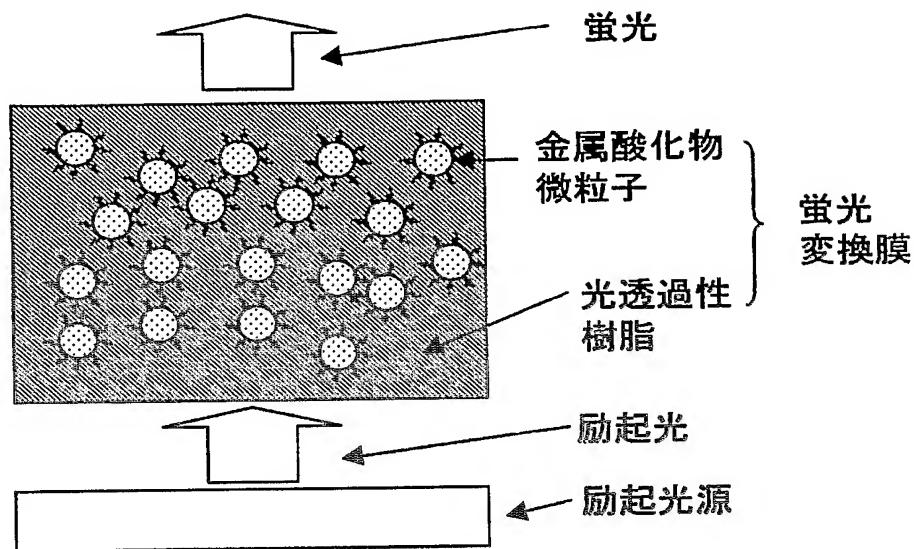
【図 2】



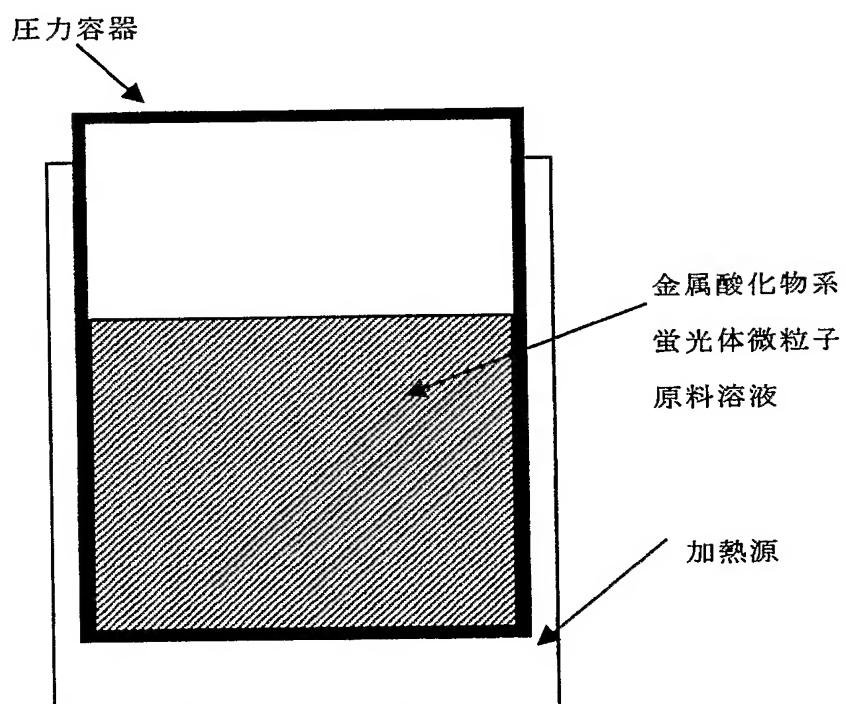
【図 3】



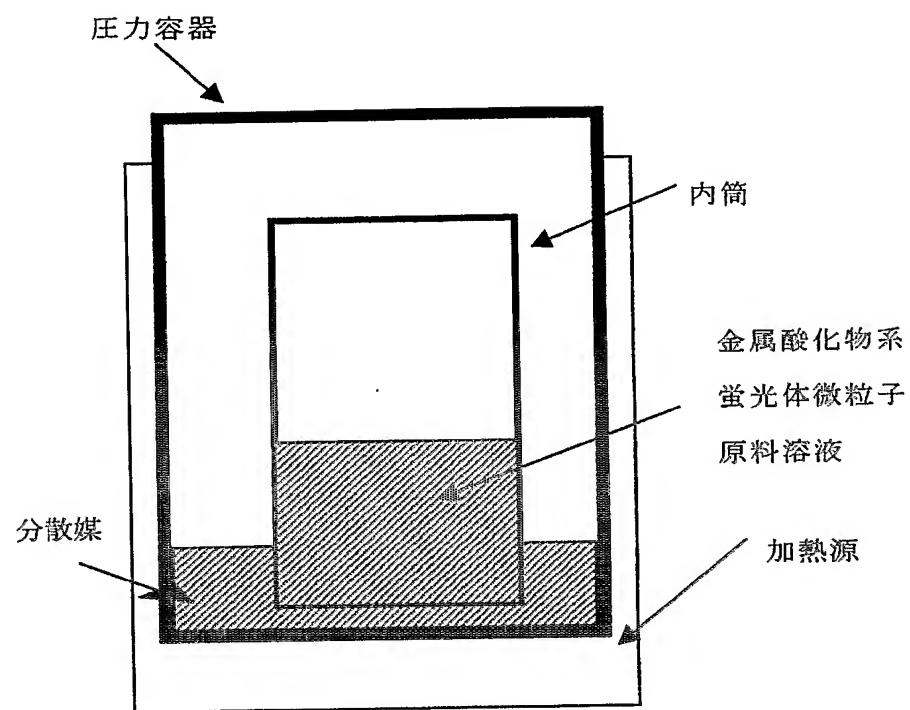
【図 4】



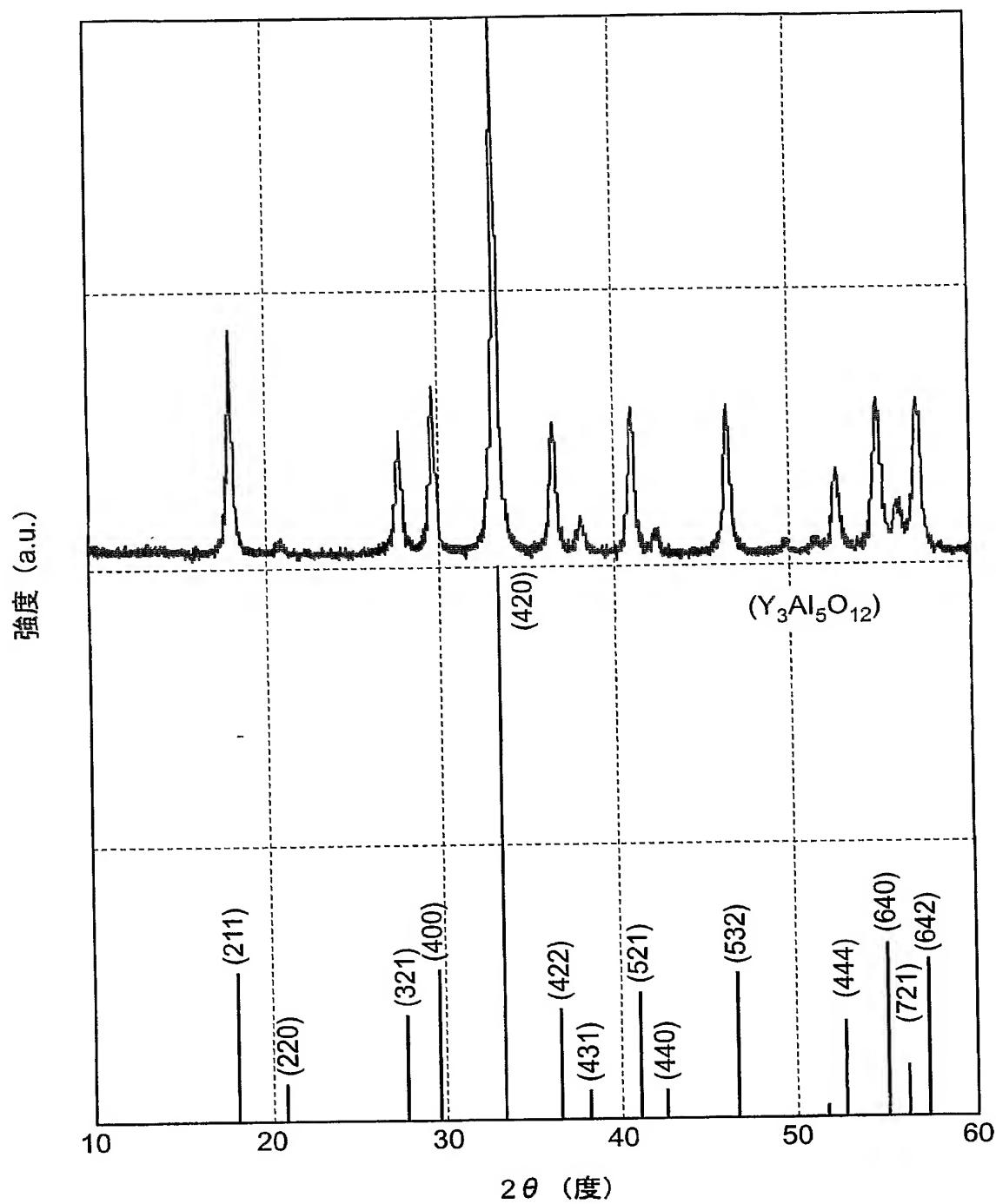
【図 5】



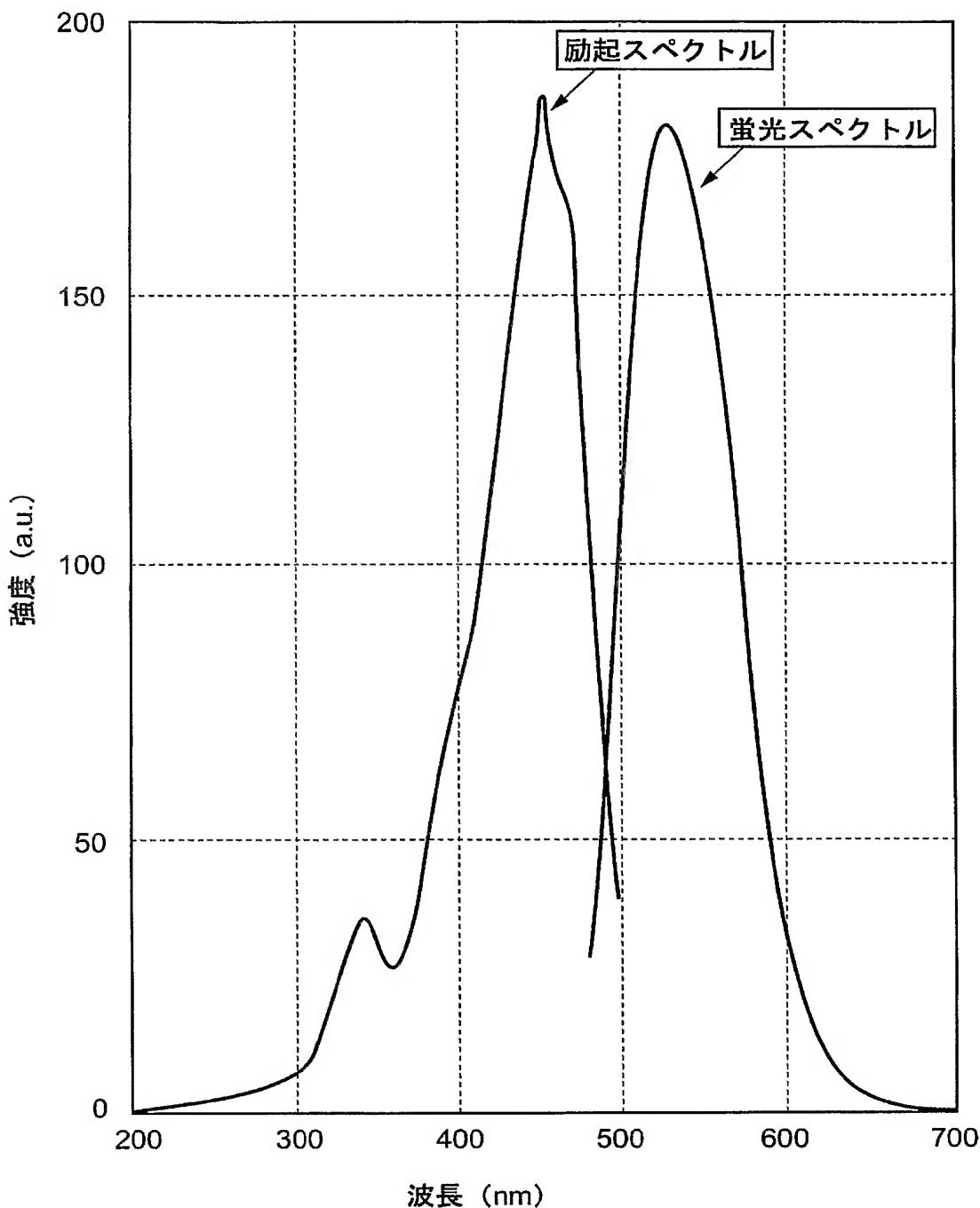
【図 6】



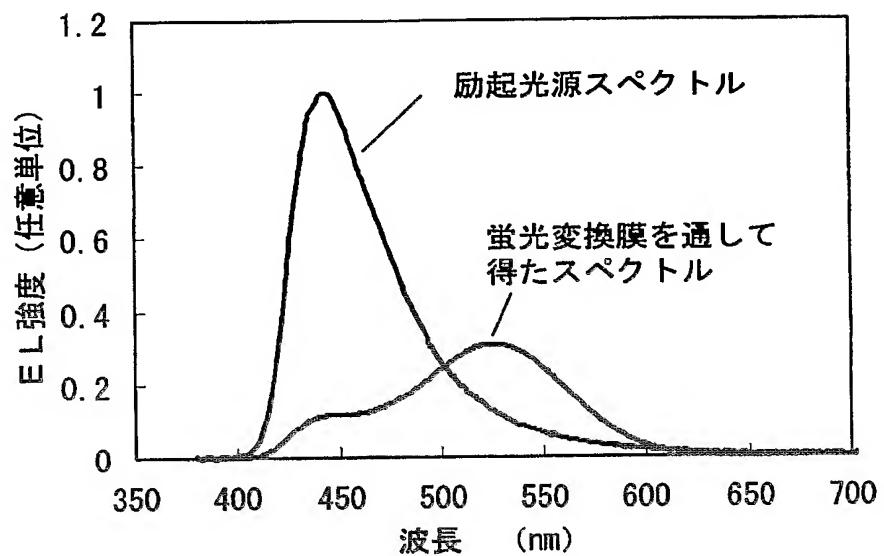
【図7】



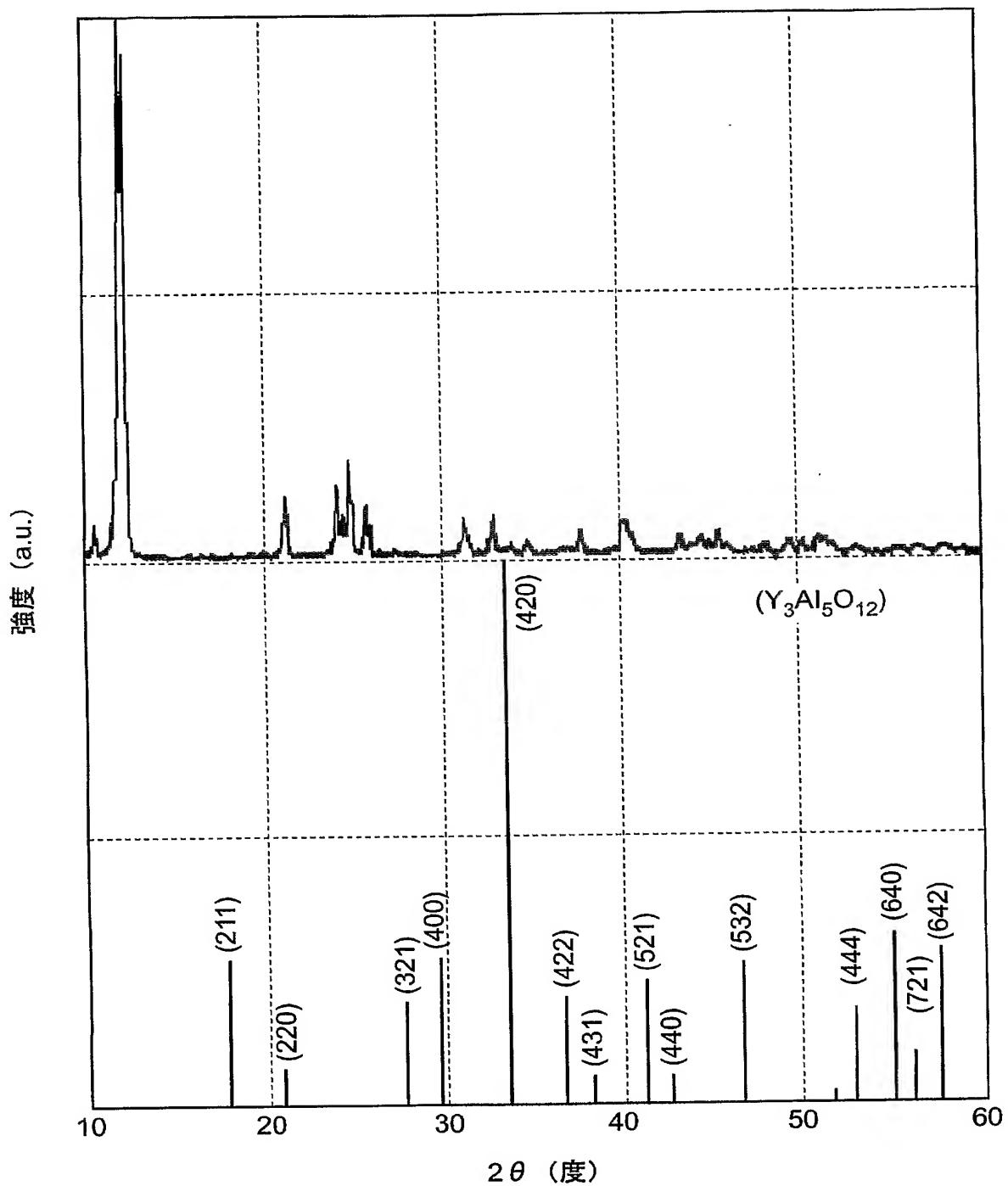
【図8】



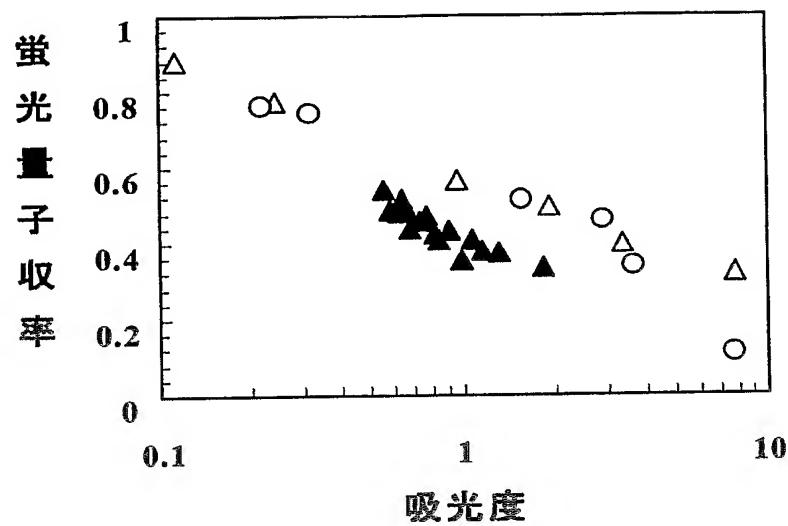
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 粒径が小さく、光透過性媒体との親和性、分散性が高く、光源から発せられる光を散乱しない金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した金属酸化物系蛍光体微粒子分散液並びに蛍光変換膜を提供する。

【解決手段】 金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドープされた微粒子であって、その表面に有機基が配位してなる金属酸化物系蛍光体微粒子、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒と、前記金属酸化物系蛍光体微粒子とを含む金属酸化物系蛍光体微粒子分散液、光透過性樹脂中に、前記金属酸化物系蛍光体微粒子が分散されてなる蛍光変換膜、並びに、前記母体と、発光中心である金属元素の化合物とを、前記有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に入りし、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱する金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法である。

【選択図】 なし

特願2004-021488

出願人履歴情報

識別番号

[899000079]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1999年 9月17日

新規登録

東京都港区三田2丁目15番45号

学校法人慶應義塾

特願 2004-021488

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏名 出光興産株式会社